

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—22325

⑤ Int. Cl.³
C 08 G 77/40
C 07 F 7/18

識別記号

庁内整理番号
7167—4J
7329—4H

④ 公開 昭和56年(1981)3月2日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 重合性オルガノポリシロキサンの製造方法

安中市築瀬787—2

① 特 願 昭54—97587

② 出 願 昭54(1979)7月31日

⑦ 発 明 者 高見沢稔

安中市磯部3—17—3

⑧ 発 明 者 井上凱夫

⑫ 発 明 者 猪ノ坂俊文

安中市磯部3—11—20

⑩ 出 願 人 信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6
番1号

⑬ 代 理 人 弁理士 山本亮一

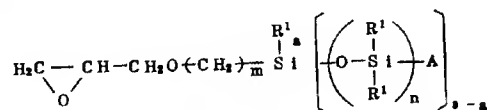
明 細 書

1. 発明の名称

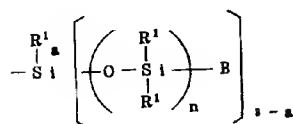
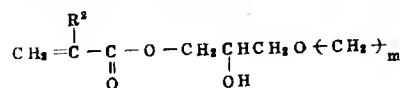
重合性オルガノポリシロキサンの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 一般式

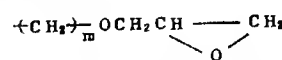


で示されるエポキシ結合含有オルガノポリシロキサンとアクリル酸またはメタクリル酸とを、アクリル酸またはメタクリル酸のアルカリ金属塩の存在下で反応させることを特徴とする、一般式

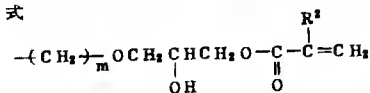


で示される重合性オルガノポリシロキサンの製造方法。

式中、 R^1 は一価炭化水素基、 R^2 は水素原子またはメチル基、 A は一価炭化水素基または式



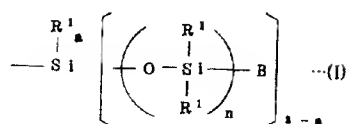
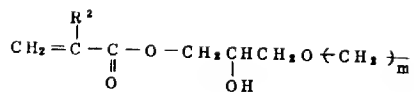
で示される基、 B は一価炭化水素基または式



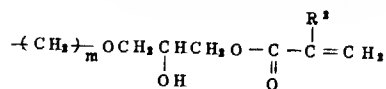
(ここに R^1 および R^2 は前記と同じ意味である)で示される基を表わす。 a は0、1または2、 m は1~4の整数、 n は1~5の整数である。

3. 発明の詳細な説明

本発明は重合性オルガノポリシロキサン、詳しくは一般式



〔式中、 R^1 は一価炭化水素基、 R^2 は水素原子またはメチル基、 B は一価炭化水素基または式



(ここに R^1 および R^2 は前記と同じ意味である)で示される基を表わす。 a は0、1または2、 m は1~4の整数、 n は1~5の整数である。〕で示されるオルガノポリシロキサンの製造方法に関するものである。

上記した一般式(I)で示される重合性オルガノボ

- 3 -

かつ反応を良好に進行させようとする場合には反応温度を130~150℃の高温とする必要があり、このような高温は副生成物が生成し収率が低下するため上記したような一般式(I)で示される重合性オルガノシロキサンの製造には不適当であるという不利があつた。

また、後者のアルカリ性物質を使用する方法は、該反応を70~100℃の比較的低い反応温度で行わせることができるが、これには一般に反応に要する時間が長くなり、しかも副生成物が多量に生成し、たとえ分子蒸留などの処理を行つて精製しても最終目的物を高純度、高収率で得ることが困難であるという欠点があつた。

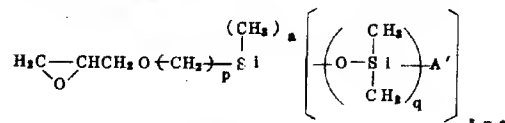
本発明は上記したような従来方法における不利および欠点を除去した上記一般式(I)で示される重合性オルガノポリシロキサンの新規な製造方法を提供しようとするものであつて、これは一般式

- 5 -

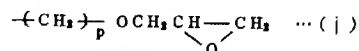
特開昭56-22325(2)

リシロキサンは公知であり、従来このオルガノボ

リシロキサンの製造方法としては、例えば一般式



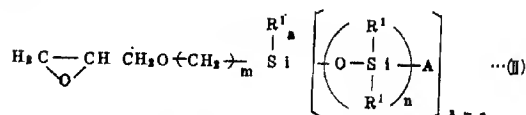
(ここに A' はメチル基または式



で示される基を表す。 a は0、1または2、 p は1~4の整数、 q は0~5の整数である)で示されるエポキシ結合含有オルガノシランまたはシロキサンとアクリル酸またはメタクリル酸とを単に混合したのち加熱し反応を行う方法あるいは両者を水酸化ナトリウム、水酸化リチウムもしくは水酸化カリウムなどのようなアルカリ性物質の存在下で必要に応じて加熱し反応させる方法が知られている。

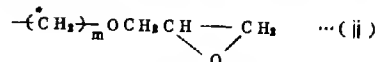
しかしながら前者の方法には、反応速度が遅く、

- 4 -



で示されるエポキシ結合含有オルガノポリシロキサンとアクリル酸またはメタクリル酸とをアクリル酸またはメタクリル酸のアルカリ金属塩の存在下で反応させることを特徴とするものである。

式中、 R^1 は一価炭化水素基、 R^2 は水素原子またはメチル基、 A は一価炭化水素基または式



(ここに R^1 は前記と同じ意味であり、 m は1~4の整数)で示される基を表わす。 a は0、1または2、 m は1~4の整数、 n は1~5の整数である。

これを説明すると本発明者らは、エポキシ結合含有オルガノポリシロキサンとアクリル酸または

- 6 -

メタクリル酸とを反応させ上記した一般式(I)で示される重合性オルガノポリシロキサンを製造する方法について鋭意研究を重ねた結果、これには該反応をアクリル酸またはメタクリル酸のアルカリ金属塩の存在下で行うことがきわめて有効であることを見出し本発明を完成したものであつて、これによれば、副生成物の生成もなく、また高度な精製技術を採用することなく、高純度、高収率で上記した一般式(I)で示される重合性オルガノポリシロキサンを製造することができ、さらに前記反応を行うにあつては有機溶媒を使用する必要が全くないという顕著な効果が与えられる。

つぎに本発明方法をさらに詳細に説明する。

まず、本発明において始発原料として使用されるエポキシ結合含有オルガノポリシロキサンは上記した一般式(II)で示されるものであつて、該式中 R^1 は一価炭化水素基を表わし、これには例えばメチル基、エチル基、プロピル基あるいはブチル

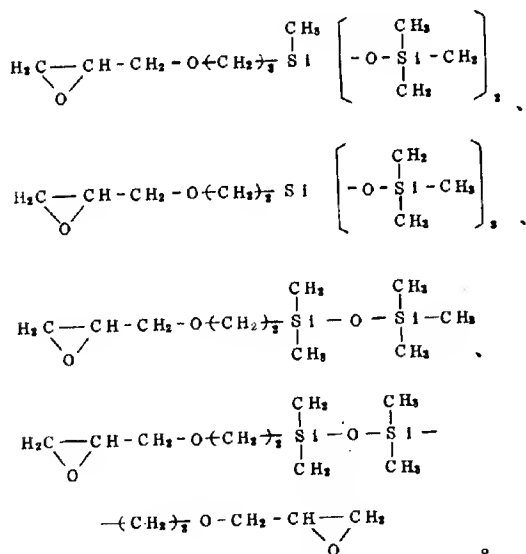
基などのアルキル基、シクロペンチル基あるいはシクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、トリル基あるいはキシリル基などのアリール基、またはこれらの基の水素原子が部分的にハロゲン原子などで置換された基などがあげられる。

なお、本発明においては、上記 R^1 が炭素原子数1～4のアルキル基またはフェニル基から選択される基であることが反応性あるいは収率などの点から望ましい。

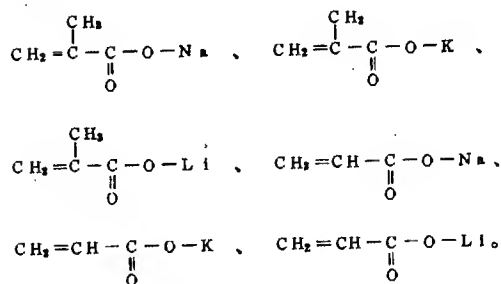
また、 A は一価炭化水素基または上記した式(ii)で示される基を表わす。

a 、 m および n は前述の通りである。

このようなエポキシ結合含有オルガノポリシロキサンは従来から知られている方法により合成することができ、該オルガノポリシロキサンとしては具体的には下記に示すような化合物があげられる。



つぎに、本発明において、使用されるアクリル酸またはメタクリル酸のアルカリ金属塩としては例えば下記に示すような化合物があげられる。



本発明の方法は、上記した一般式(II)で示されるエポキシ結合含有オルガノポリシロキサンとアクリル酸またはメタクリル酸とを、アクリル酸またはメタクリル酸のアルカリ金属塩の存在下で反応させるのであるが、始発原料である両者の使用割合は、一般式(II)で示されるポリシロキサン中のエポキシ結合1個に対してアクリル酸またはメタクリル酸を1.0～3.0モルの範囲で使用するがよく、とくにアクリル酸またはメタクリル酸の使用量を1.5モル以上とすれば反応時間を短縮することができるとともに未反応のポリシロキサンの

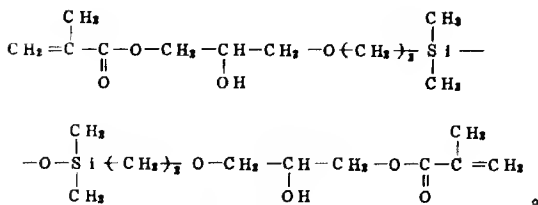
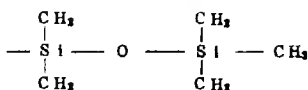
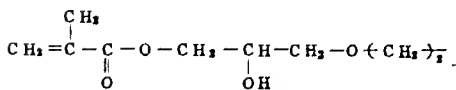
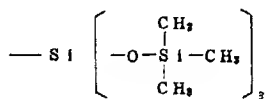
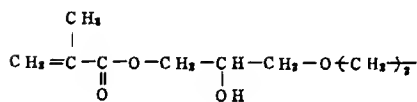
残存がみられず好都合である。該アクリル酸またはメタクリル酸の使用量が1.0モル未満では反応を完結するのに要する時間が長くなるほか未反応のポリシロキサンが残り目的物を高純度で得ることが困難となり、他方、3.0モル以上使用してもとくに前記したような問題はないが経済的に不利となる。

また、アクリル酸またはメタクリル酸のアルカリ金属塩の使用量は、一般式(II)で示されるポリシロキサン中のエポキシ結合1個に対して0.05～0.20モルの範囲で使用する事が好ましい。

さらに反応温度については70～130℃、好ましくは90～110℃の範囲とすることがよい。

なお、本発明においては重合禁止剤を使用することが好ましく、具体的にはヒドロキノン、メトキシヒドロキノン、4-メトキシフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-クレゾール、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノンなどの

-11-



上述のようにして得られる一般式(I)で示される重合性オルガノポリシロキサンは反応性中間体と

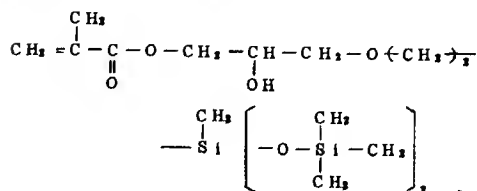
-13-

特開昭56-22325(4)

一般に重合禁止剤として知られているものを使用することができ、この重合禁止剤の使用量はアクリル酸またはメタクリル酸1モルに対して0.001～0.1モルの範囲とすれば充分である。

他方、本発明方法を実施するに際しては、溶媒、とくにn-ヘキサン、ベンゼン、トルエンあるいはキシレンなどの非極性溶媒の使用は禁物であり、これらを使用した場合には収率の低下あるいは不純物を増加させるほか、系全体をゲル化させるおそれが生じる。

本発明方法で得られる上記一般式(I)で示される重合性オルガノポリシロキサンとしては例えば下記に示すようなものがあげられる。



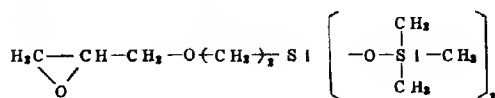
-12-

して各種の共重合体の製造に適用することができ、例えば単独もしくは、アクリル酸、メタクリル酸あるいはこれらの誘導体と公知の方法に準じて重合させることができ、このようにして得られる重合体はコーティング剤、サイジング剤、挽水剤、離形剤、樹脂改質剤あるいは潤滑剤などに広く応用可能である。

つぎに本発明の実施例および比較例をあげる。

実施例 1.

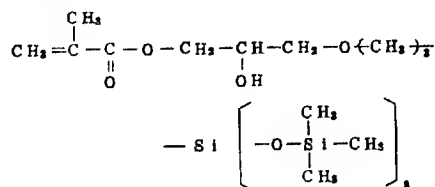
内容積14のセバラフラスコに、メタクリル酸17.2g(2モル)、メタクリル酸ナトリウム16.2g(0.15モル)および4-メトキシヒドロキノン18.6g(0.15モル)を仕込み、内温が90℃になるまで加熱し、ついで式



-14-

で示されるシロキサン 3.52 g (1 モル) を滴下した。滴下終了後、温度 90 ~ 95 °C で 20 時間反応させたところ、反応生成物が得られた。

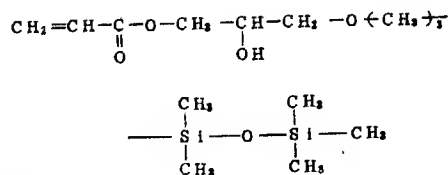
つぎに上記で得た反応生成物を溶剤で稀釈したのちアルカリ洗浄し、ついで重合禁止剤および溶剤を除去したところ、粘度 3.03 cS (25 °C)、屈折率 1.4380 (25 °C) の下記式で示される重合性オルガノポリシロキサンが得られ、このものの純度 (ガスクロマトグラフィー分析による。以下同様) は 98.4 % であり、収率は 87.5 % であった。



実施例 2

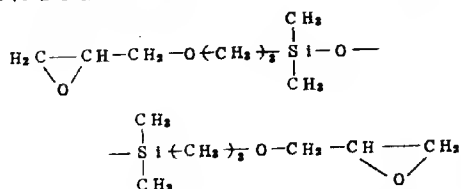
内容積 1 L のセバラフラスコに、アクリル酸

-15-



実施例 3

内容積 1 L のセバラフラスコにメタクリル酸 4.50 g (4.0 モル)、メタクリル酸ナトリウム 2.7 g (0.25 モル) および 4-メトキシフェノール 5.72 g (0.5 モル) を仕込み、内温が 90 °C になるまで加熱し、ついで式



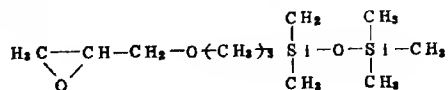
で示されるシロキサン 3.62 g (1 モル) を滴下した。

滴下終了後、温度 95 °C で 22 時間反応させたところ、反応生成物が得られた。

-17-

特開昭 56- 22325(5)

13.0 g (1.8 モル)、アクリル酸カリウム 1.1 g (0.10 モル) およびヒドロキノン 5.5 g (0.05 モル) を仕込み内温が 85 °C になるまで加熱し、ついで式

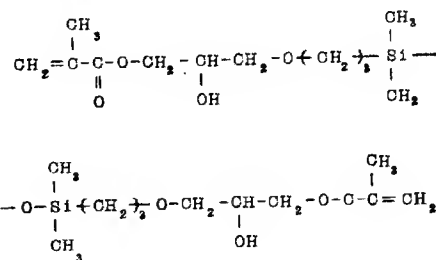


で示されるシロキサン 2.42 g (1 モル) を滴下した。滴下終了後温度 85 ~ 90 °C で 25 時間反応させたところ、反応生成物が得られた。

つぎに、上記で得られた生成物を実施例 1 と同様の方法で処理したところ、粘度 2.16 cS (25 °C)、屈折率 1.4370 (25 °C) の下記式で示される重合性オルガノポリシロキサンが得られ、このものの純度は 98.6 % であり、収率は 86.4 % であった。

-16-

つぎに上記で得た生成物を実施例 1 と同様の方法で処理したところ、粘度 2.12 cS (25 °C)、屈折率 1.4670 (25 °C) の下記分子式で示される重合性オルガノポリシロキサンが得られ、このものの純度は 98.7 % であり、収率は 89.4 % であった。

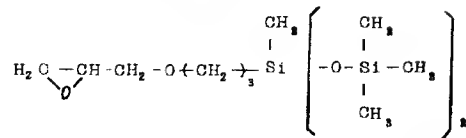


実施例 4

内容積 1 L のセバラフラスコに、メタクリル酸 1.72 g (2.0 モル)、メタクリル酸ナトリウム 1.62 g (0.15 モル) および 4-メトキシフェノール 1.86 g (0.15 モル) を仕込み内温が

-18-

90℃になるまで加熱し、ついで式

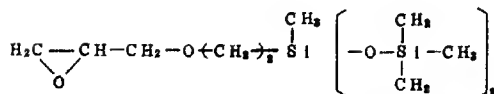


で示されるシロキサン336g(1モル)を滴下した。

滴下終了後、温度90～95℃で25時間反応させたところ、反応生成物が得られた。

つぎに上記で得た生成物を実施例1と同様の方法で処理したところ、粘度25.7cS(25℃)、屈折率1.4369(25℃)の下記分子式で示される重合性オルガノポリシロキサンが得られ、このものの純度は98.9%であり、収率は88.7%であつた。

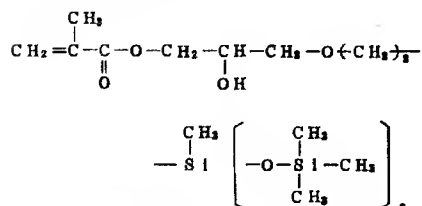
-19-



で示されるシロキサン336g(1モル)を滴下した。

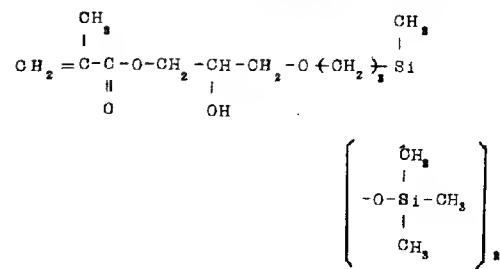
滴下終了後温度90～95℃で40時間反応させた。

上記で得られた反応生成物を実施例1の方法と同様にして処理したところ粘度34.2cS(25℃)、屈折率1.4387(25℃)の下記式で示されるシロキサンが得られ、このものの純度は89.4%であつた。



なお、精製後においても不純物として下記式で

-20-

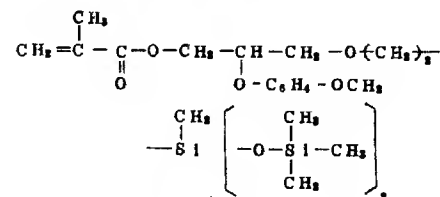


比較例

内容積1ℓのセパラフラスコに、メタクリル酸172g(2.0モル)、水酸化ナトリウム6g(0.15モル)および4-メトキシフェノール18.6g(0.15モル)を仕込み、内温が90℃になるまで加熱し、ついで式

-20- (20' 頁あり)

示される化合物が9.3%含まれていた。分子蒸留装置により精製したが、純度を93.6%までしかあげることができず、しかも熱重合性であるため精製収率がきわめて悪く32.5%であつた。



特許出願人 信越化学工業株式会社

代理人
弁理士

山本亮一

-21-